

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-104737

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.Cl.

B01D 53/02
F25J 3/04
// B01J 20/08

(21)Application number : 2000-276452

(71)Applicant : L'AIR LIQUIDE

(22)Date of filing : 12.09.2000

(72)Inventor : MONEREAU CHRISTIAN

(30)Priority

Priority number : 1999 9911425 Priority date : 13.09.1999 Priority country : FR

(54) METHOD FOR USING ACTIVATED ALUMINA IN ORDER TO REMOVE CO2 FROM GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas refining process capable of effectively removing at least CO2 present in gas to be refined as impurities, pref., both of CO2 and steam.

SOLUTION: In a refining process of gas containing carbon dioxide (CO2) as impurities, especially, a PSA (pressure-swing adsorption) or TSA (temperature-swing adsorption) process, carbon dioxide is adsorbed by an adsorbent containing activated alumina. Activated alumina has a specific surface area of 200-299 m2/g and contains at least 80% of aluminum oxide (Al2O3), silicon oxide (SiO2) and iron oxide (Fe2O3) and 0.001-7.25% of at least one oxide of alkali metal or alkaline earth metal, for example, sodium oxide or potassium oxide. Gas to be refined is air or synthetic gas.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-104737
(P2001-104737A)

(43)公開日 平成13年4月17日(2001.4.17)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
B 0 1 D 53/02		B 0 1 D 53/02	Z
F 2 5 J 3/04	1 0 1	F 2 5 J 3/04	1 0 1
// B 0 1 J 20/08		B 0 1 J 20/08	C

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-276452(P2000-276452)
(22)出願日 平成12年9月12日(2000.9.12)
(31)優先権主張番号 9 9 1 1 4 2 5
(32)優先日 平成11年9月13日(1999.9.13)
(33)優先権主張国 フランス (F R)

(71)出願人 591036572
レール・リキード・ソシエテ・アノニム・
プール・レテュード・エ・レクスプロワタ
シオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロ
ード
フランス国、75321 パリ・セデクス 07、
カイ・ドルセイ 75
(72)発明者 クリスティアン・モンロー
フランス国、75011 パリ、リュ・ドゥ・
シャロンヌ、159
(74)代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外4名)

(54)【発明の名称】 ガスからのCO₂除去への活性アルミナの使用法

(57)【要約】

【課題】 精製すべきガス中に不純物として存在する少なくともCO₂、好ましくはCO₂および水蒸気の両方を効果的に除去できるガス精製プロセスを提供する。

【解決手段】 本発明は、少なくとも二酸化炭素(CO₂)を不純物として含むガスの精製プロセス、特にPSAおよびTSAプロセスであって、活性アルミナ粒子を備える吸着剤に二酸化炭素を吸着させるプロセスに関する。このプロセスによれば、活性アルミナは、比表面積が200m²/gないし299m²/gであり、少なくとも80%の酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化珪素(SiO₂)、酸化鉄(Fe₂O₃)、および0.001%ないし7.25%の、少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の少なくとも1つの酸化物たとえば酸化ナトリウムおよび酸化カリウムを含む。本発明によれば、精製すべきガスの流れは空気または合成ガスである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも二酸化炭素 (CO_2) を不純物として含むガスを、少なくとも一部の二酸化炭素 (CO_2) を少なくとも1種の活性アルミナの粒子を備える少なくとも1つの吸着剤に吸着させて精製する方法であって、

前記活性アルミナは、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $299 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、

前記活性アルミナは、

少なくとも80%の酸化アルミニウム (Al_2O_3) と、酸化珪素 (SiO_2) と、酸化鉄 (Fe_2O_3) と、

0.001%ないし7.25%の、少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の少なくとも1つの酸化物をを含むことを特徴とする精製方法。

【請求項2】 前記活性アルミナは、85%ないし99.8%の酸化アルミニウム (Al_2O_3)、好ましくは90%ないし99.5%の酸化アルミニウム、より好ましくは少なくとも92%の酸化アルミニウムを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記活性アルミナは、0.0001重量%ないし3重量%の酸化珪素 (SiO_2)、好ましくは2.5重量%を下回る酸化珪素および/または0.001重量%を上回る酸化珪素を含むことを特徴とする請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 前記活性アルミナは、1%を下回る酸化鉄 (Fe_2O_3)、好ましくは0.5%を下回る酸化鉄および/または0.0005%を上回る酸化鉄を含むことを特徴とする請求項1ないし3いずれか1項記載の方法。

【請求項5】 前記活性アルミナは、6%を下回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物、好ましくは5%を下回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物および/または0.1%を上回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物をを含むことを特徴とする請求項1ないし4いずれか1項記載の方法。

【請求項6】 活性アルミナは、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、およびこれらの混合物から選択される少なくとも1種の金属の少なくとも1つの酸化物、好ましくは酸化ナトリウム (Na_2O) を含むことを特徴とする請求項1ないし5いずれか1項記載の方法。

【請求項7】 活性アルミナは、比表面積が $225 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $290 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $285 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする請求項1ないし6いずれか1項記載の方法。

【請求項8】 活性アルミナは、巨視的細孔容積が0.01ないし0.50 cc/g 、好ましくは0.03ないし0.30 cc/g 、より好ましくは0.04ないし0.17 cc/g であることを特徴とする請求項1ないし

し7いずれか1項記載の方法。

【請求項9】 活性アルミナは、密度が $760 \text{ kg}/\text{m}^3$ ないし $890 \text{ kg}/\text{m}^3$ 、および/または粉碎抵抗が 6 kg ないし 17 kg であることを特徴とする請求項1ないし8いずれか1項記載の方法。

【請求項10】 活性アルミナは、サイズが1mmないし5mm、好ましくは1.5mmないし3.5mmの凝集粒子の形態をなすことを特徴とする請求項1ないし9いずれか1項記載の方法。

【請求項11】 TSA及びPSA法からなる群から選択され、好ましくはTSA法であることを特徴とする請求項1ないし10いずれか1項記載の方法。

【請求項12】 吸着圧力が1ないし100 bar、好ましくは4ないし50 bar、および/または脱着圧力が0.1ないし10 bar、好ましくは1ないし6 barのもとで行うことを特徴とする請求項1ないし11いずれか1項記載の方法。

【請求項13】 精製すべきガスの流れは、空気または合成ガス、好ましくは空気であることを特徴とする請求項1ないし12いずれか1項記載の方法。

【請求項14】 水蒸気 (H_2O)、窒素酸化物 (N_xO_y)、塩素化合物 ($\text{C}_n\text{H}_m\text{Cl}_p$)、および炭化水素 (C_nH_m) からなる群から選択される少なくとも1つの不純物を吸着によって除去する少なくとも1つの工程を備えることを特徴とする請求項1ないし13いずれか1項記載の方法。

【請求項15】 精製すべきガスの流れは、1 vpmないし1000 vpmの CO_2 、好ましくは100 vpmないし600 vpmの CO_2 を含むことを特徴とする請求項1ないし14いずれか1項記載の方法。

【請求項16】 少なくとも二酸化炭素 (CO_2) を不純物として含む空気の流れから窒素、アルゴン、および/または酸素を製造する方法であって、

(a) 空気の流れに、酸化アルミナを備える吸着剤の使用および請求項1ないし15いずれか1項記載の精製方法の実施により二酸化炭素 (CO_2) の少なくとも一部を吸着によって除去する精製工程を施して、二酸化炭素不純物 (CO_2) の少なくとも一部が除去された精製された空気の流れを得て、

(b) 次に、工程 (a) を経た精製された空気の流れを冷却して、窒素、アルゴン、および/または酸素を製造する少なくとも1つの低温分離工程に付すことを特徴とする方法。

【請求項17】 水素 (H_2) および一酸化炭素 (CO) を含み、さらに少なくとも二酸化炭素 (CO_2) を不純物として含む合成ガスの流れから、水素 (H_2) および/または一酸化炭素 (CO) を製造する方法であって、

(a) 合成ガスの流れに、酸化アルミナを備える吸着剤の使用および請求項1ないし15いずれか1項記載の精

製方法の実施により二酸化炭素 (CO_2) の少なくとも一部を吸着によって除去する精製工程を施して、二酸化炭素不純物 (CO_2) の少なくとも一部が除去された精製された合成ガスの流れを得て、

(b) 次に、工程 (a) を経た精製された合成ガスの流れを冷却して、水素 (H_2) および／または一酸化炭素 (CO) を製造する少なくとも 1 つの低温分離工程に付すことを特徴とする方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、比表面積が $299 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の活性アルミナを、ガスの流れ、特に空気または合成ガスの流れに存在する CO_2 および／または H_2O を除去するための、PSA、TSA、または同様のタイプの吸着プロセスで用いる吸着剤として使用することに関する。

【0002】

【従来の技術】工業用途に対して使用可能となる前に、多くのガスは前処理、特に精製して、ガス中に様々な量で存在し得る不純物の全部または一部を除去しなくてはならない。

【0003】この点に関して、特に大気空気および合成ガスについて言及することができる。例えば、大気空気は、空気の何らかの低温 (cryogenic) 分離の前に、すなわち空気を空気分離ユニットのコールドボックスの熱交換器へ導入する前に除去しなければならない二酸化炭素 (CO_2) および／または水蒸気 (H_2O) のタイプの不純物を含むことが知られている。

【0004】その理由は、このような空気の前処理がないと、空気を冷却して低温にしたときにこれらの不純物の凝縮および凝固が氷の形態で起こる可能性があり、その結果、低温分離ユニットまたは装置、特に熱交換器、蒸留塔などが塞って、このユニットまたは装置を損傷するという問題になり得るからである。

【0005】目安として、大気空気の CO_2 含有量は、通常 200 vpm ないし 600 vpm 、典型的には約 350 ないし 450 vpm である。

【0006】これらの問題を回避するために、低温分離すべき空気をこの低温分離の前に前処理することがよく行われる。この空気の前処理は、それが低温分離ユニットの上流で行われるため、一般に「前 (front)」精製と呼ばれる。

【0007】この空気の前処理は、場合に応じて、TSA (温度スウィング吸着) プロセスまたは PSA (圧力スウィング吸着) プロセスによって行われる。

【0008】一般に、TSA プロセスサイクルは以下の工程を備える。

【0009】(a) 空気の精製を、不純物を過圧状態たとえば 1 bar を上回る状態で吸着して行う。

【0010】(b) 吸着器を減圧して、大気圧または大

気圧未満たとえば約 1 bar または 1 bar 未満にする。

【0011】(c) ほぼ大気圧下での吸着剤の完全な再生を、高温ガスを用いて、特に残留ガスまたは廃ガス、典型的に空気分離ユニットで生成され 1 または複数の熱交換器によって加熱された不純な窒素を用いて行う。

【0012】(d) 吸着剤の冷却を、特に空気分離ユニットで生成された前記廃ガスを加熱せずに吸着剤中に続けて導入して行う。

10 【0013】(e) 吸着器の再加圧を、例えば生成段階にある他の吸着器で生成された精製空気を用いて行う。

【0014】同様に、PSA プロセスサイクルに関して言えば、これは実質的に同じ工程 (a)、(b)、および (e) を備えるが、再生工程 (工程 (c)) の間に 1 または複数の廃ガスを加熱しないことによって、その結果工程 (d) がないことによって、また一般に TSA プロセスよりもサイクル時間が短いことによって、TSA プロセスとは区別される。

20 【0015】好ましくは、空気の前処理装置は、並列に動作するすなわち交互に動作する少なくとも 2 つの吸着器を備え、一の吸着器が生成段階にある間、他の吸着器が再生段階にある。

【0016】このような TSA または PSA の空気精製プロセスは、例えば以下の文献に記載されている。US-A-3,738,084、US-A-5,531,808、US-A-5,587,003、および US-A-4,233,038。

30 【0017】また、低温蒸留による空気の分離の前に吸着剤粒子を用いて空気を予備精製する場合、空気を 1 または複数の吸着器へ導入する前に、圧縮空気の温度を (水冷によって) 調整して普通少なくとも 80°C またはより高い温度から周囲温度まで下げ、そして空気を予備冷却することが良く行われることが知られている。これは通常、空気を周囲温度から周囲温度未満の温度まで下げる冷却ユニットによって行われる。これはまた、文献 Industrial Gases & Cryogenics Today, IOMA Broadcaster, Air Purification for cryogenic air separation units, (Jar.-Feb. 1984, p.15 以下参照) または EP-A-438,282 によって、明瞭に説明されている。

40 【0018】これは、当業者によって知られているように、吸着温度が低いほど不純物の吸着がより効果的であるために、空気に吸着分離工程を施す前に予備冷却することが推奨されるからである。言い換えれば、空気を予備精製する効果は、低温すなわち 5°C に近い温度の場合に著しく好ましいものとなる。

【0019】次に、空気が精製ゾーンを通った後、すなわち 1 または複数の吸着器を通った後、その有害な不純物、特に CO_2 および H_2O 不純物の全部または一部が取り除かれた空気を、通常低温たとえば一般に約 -120°C を下回る温度まで冷却することを、空気を低温蒸留ユニットに送って 1 または複数の蒸留塔に導入し、そこで

分離して窒素、酸素、および／またはアルゴンを回収する前に行う。

【0020】同様に、合成されたガス (synthesis gases) または合成ガス (syngases) は、合成ガスを構成する水素 (H₂) および一酸化炭素 (CO) の混合物の何らかの低温分離の前に除去しなければならない不純物を通常含む。例えば、アミンスクラビングユニットで生成された合成ガスは、通常 1 ないし 600 v p m の、好ましくは 10 ないし 500 v p m の CO₂ タイプの不純物を含む。

【0021】一般に、ゼオライトタイプの吸着剤たとえば X または A ゼオライトを用いて精製すべきガスに含まれる CO₂ 不純物を除去し、またアルミナ、ゼオライト、またはシリカゲルタイプの吸着剤を用いて精製すべきガスに含まれる水蒸気 (H₂O) を吸着することが通常行われる。例として、文献 EP-A-718,024 を参照することができる。ここでは、Si / Al 比が 1.15 未満、好ましくは約 1 の X ゼオライトタイプの吸着剤を用いて、周囲温度の空気の流れに含まれる CO₂ を除去するプロセスが説明されている。同様のプロセスが、文献 EP-A-284-850 によって開示されていることに注意されたい。

【0022】いくつかの文献がアルミナを用いて CO₂ を除去する可能性について言及しているが、アルミナは、機械的強度が良好で、水分の吸着力が高く、水分との親和力が高く、また他のガスの共吸着 (coadsorption) も非常にわずかしくなく、加えて再生が容易であるため、水分を除去することに対してより推奨されている。

【0023】他方で、アルミナは CO₂ 除去に対してそれほど効果的な吸着剤ではないと言われており、この効果の欠如を克服するために、アルミナ床に他の吸着剤たとえばゼオライトの 1 または複数の床を配置することが普通行われる。このことは、例えば文献 US-A-5,137,548、US-A-4,541,851、および US-A-5,689,974 に記載されている。

【0024】この問題の解決を試みるために、いくつかの文献が、改良されたアルミナ、特に金属カチオンたとえばナトリウムおよび／またはカリウムカチオンがドーブされたアルミナを使用することを提案している。

【0025】例えば、文献 EP-A-766,991 は、ガス中に存在する CO₂ を吸着する PSA (圧力スウィング吸着) タイプのプロセスを教示し、そこではガスを含浸アルミナの粒子に接触させている。含浸アルミナは、pH が 9 を上回る塩基性溶液をアルミナに含浸させた後、乾燥させて、しかしその後にか焼しないで得る。すなわち、活性アルミナの粒子を形成した後、好適な溶液を含浸させ、最後に約 120°C で乾燥させる。従ってこの場合には、含浸処理は、すでに形成された活性アルミナの粒子に対して行われる。

【0026】その代わりに、文献 US-A-4,433,981 には、多孔性アルミナに酸化カリウムまたは酸化ナトリウムの溶液を含浸させたのち乾燥させ、こうして得られた粒子をか焼して作製したアルミナ粒子に、300°C 以下の温度でガスの流れを接触させて、ガスから CO₂ を除去するプロセスが記載されている。

【0027】また、文献 EP-A-862,937 が教示する内容は、得られた含浸アルミナ粒子を TSA (温度スウィング吸着) で用いること以外は、文献 EP-A-766,991 のそれと同様である。

【0028】また、文献 EP-A-862,936 では、アルミナ粒子とゼオライト粒子との混合物を作製して、ガスたとえば空気に含まれる CO₂ と水分とを同時に除去することを推奨している。好ましくは、使用するアルミナは EP-A-766,991 に記載されたものであり、用いるゼオライトは EP-A-718,024 に与えられたものである。

【0029】さらに、文献 EP-A-904,823、EP-A-904,824、および EP-A-904,825 には、活性アルミナ、または活性アルミナおよびゼオライトの複合床を使用して、ガスの流れたとえば空気から CO₂ と水蒸気とを除去することが記載されている。使用する活性アルミナは、Laroch e から参照番号 A-201 AA で販売され、比表面積 (「単位質量当たりの面積」とも言われる) が 300 ないし 345 m²/g であるアルミナである。

【0030】また、比表面積が一方は 300 ないし 380 m²/g、他方は 325 ないし 360 m²/g の類似する活性アルミナが知られており、それぞれ Activated Alumina 2-5 Grade A および Activated Alumina F-200 の商品名で、それぞれ Procatalyse および Alcoa から販売されている。

【0031】しかし多くの精製プロセスが存在するにも拘らず、工業的見地からはそれらのどれも十分に満足できるものとはみなせない。その理由は、CO₂ および／または水蒸気の不純物によって汚染されたガスの流れ、特に空気または合成ガスを、いかにしてより効果的に精製して、これらの不純物を吸着によってできるだけ除去し殆ど純粋なガスの流れすなわちこれらの不純物の大部分が除去されたガスの流れの回収を可能にするかという問題が依然残っているからである。

【0032】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、特に、精製すべきガスに含まれる CO₂ および水分の除去に関して上述したプロセスよりもより高い性能レベルを実現することが可能な、ガス特に空気または合成ガスの精製プロセスを提供して、既知のプロセスを改善することである。すなわち、本発明の目的は、精製すべきガス中に不純物として存在する少なくとも CO₂、好ましくは二酸化炭素 (CO₂) および水蒸気の両方を効果的に除去できるガス精製プロセスを提供することである。

【0033】

【課題を解決するための手段】従って、本発明の主題は、少なくとも二酸化炭素 (CO_2) を不純物として含むガスを、少なくとも一部の二酸化炭素 (CO_2) を少なくとも1種の活性アルミナの粒子を備える少なくとも1つの吸着剤に吸着させて精製するプロセスであって、活性アルミナは、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $299\text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記活性アルミナは、少なくとも80%の酸化アルミニウム (Al_2O_3) と、酸化珪素 (SiO_2) と、酸化鉄 (Fe_2O_3) と、0.001%ないし7.25%の、少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の少なくとも1つの酸化物をを含むことを特徴とする精製プロセスである。

【0034】本発明の文脈においては、百分率 (%) は、強熱減量 (loss on ignition) の後に、すなわちアルミナを高温たとえば 1100°C に加熱した後に測定したアルミナの重量%である。通常、このような加熱に起因する重量減少は約5%のオーダーであり、本質的に水の蒸発によるものである。

【0035】実際、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $299\text{ m}^2/\text{g}$ で上述の化学組成を満足する活性アルミナの粒子が示す二酸化炭素の吸着特性は、後述するように、比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ を上回る活性アルミナの粒子すなわち従来技術で説明した従来のアルミナの特性よりも、著しく優れている。

【0036】場合によって、本発明のプロセスは1または複数の以下の特徴を備えていても良い。

【0037】前記活性アルミナは、85%ないし99.8%の酸化アルミニウム (Al_2O_3)、好ましくは90%ないし99.5%の酸化アルミニウム、より好ましくは少なくとも92%の酸化アルミニウムを含む。

【0038】前記活性アルミナは、0.0001重量%ないし3重量%の酸化珪素 (SiO_2)、好ましくは2.5重量%を下回る酸化珪素および/または0.001重量%を上回る酸化珪素を含む。

【0039】前記活性アルミナは、1%を下回る酸化鉄 (Fe_2O_3)、好ましくは0.5%を下回る酸化鉄および/または0.0005%を上回る酸化鉄を含む。

【0040】前記活性アルミナは、6%を下回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物、好ましくは5%を下回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物および/または0.1%を上回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物、好ましくは4%を下回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物および/または0.5%を上回る少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の酸化物を含む。

【0041】活性アルミナは、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、およびこれらの混合物から選択される少なくとも1種の金属の少なくとも1つの酸化物、好まし

くは酸化ナトリウム (Na_2O) を含む。

【0042】活性アルミナは、比表面積が $225\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $290\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $250\text{ m}^2/\text{g}$ ないし $285\text{ m}^2/\text{g}$ である。

【0043】活性アルミナは、巨視的細孔容積 (macropore volume) が 0.01 ないし 0.50 cc/g 、好ましくは 0.03 ないし 0.30 cc/g 、より好ましくは 0.04 ないし 0.17 cc/g である。

【0044】活性アルミナは、密度が 760 kg/m^3 ないし 890 kg/m^3 、好ましくは 769 kg/m^3 ないし 865 kg/m^3 であり、および/または粉砕抵抗 (crush resistance) が 6 kg ないし 17 kg 、好ましくは 6.6 kg ないし 15.2 kg である。

【0045】活性アルミナは、サイズが 1 mm ないし 5 mm 、好ましくは 1.5 mm ないし 3.5 mm の凝集 (agglomerated) 粒子の形態をなし、粒子は球状、ロッド状、楕円状、または好適なその他のどんな形状でも良い。

【0046】TSAおよびPSAプロセスからなる群から選択され、好ましくはTSAプロセスである。

【0047】吸着圧力が1ないし 100 bar 、好ましくは4ないし 50 bar 、および/または脱着圧力が0.1ないし 10 bar 、好ましくは1ないし 6 bar のもとで行う。

【0048】好ましくは温度が少なくとも 50°C の不活性ガスを用いてページすることで吸着剤を再生する少なくとも1つの工程、例えば空気分離ユニット (ASU) で生成された窒素を用いて再生する少なくとも1つの工程を備える。

【0049】精製すべきガスの流れは、空気または合成ガス、好ましくは空気である。

【0050】水蒸気 (H_2O)、窒素酸化物 (N_xO_y)、塩素化合物 ($\text{C}_n\text{H}_m\text{Cl}_p$)、および炭化水素 (C_nH_m) からなる群から選択される少なくとも1つの不純物を吸着によって除去する少なくとも1つの工程、好ましくは水蒸気を除去する少なくとも1つの工程を備える。

【0051】精製すべきガスの流れは、 1 vpm ないし 1000 vpm の CO_2 、好ましくは 100 vpm ないし 600 vpm の CO_2 を含む。

【0052】前記少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の化合物を、前記粒子を加熱および好適な (possible) か焼によって活性化する前に前記粒子に取り込む。

【0053】前記少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属の化合物の取り込みを、前記少なくとも1種の金属の少なくとも1つの酸化物または水酸化物を含む溶液に粉末状のアルミナを接触させて、こうして得られた粉末/溶液混合物から凝集したアルミナ粒子を形成することによって行う。この場合、活性アルミナには、

アルミナを製造するプロセスの間すなわち粒子を形成する1または複数の工程の間に直接取り込まれるNaおよび/またはKタイプの金属カチオンがドーブされる。ドーブされた粒子を、ガス、特に大気空気または合成ガスに含まれるCO₂および/またはH₂Oタイプの不純物を除去するために使用すると、粒子は非常に注目すべき予期しない特性を示す。アルミナを製造するプロセスは、当業者の能力の範囲内での多少の変更を用いてこのようなアルミナを作製する着想であっても良いが、文献US-A-5,856,265に記載されている。この文献は参考として本明細書に取り入れられているが、その理由は、この文献にはアルカリまたはアルカリ土類金属の化合物たとえば水酸化ナトリウム(NaOH)または水酸化カリウム(KOH)を含む活性アルミナ粒子を製造するプロセスが教示されているからである。このプロセスにおいては、最初に活性アルミナの粒子を活性アルミナの凝集体(agglomerates)にし、次にこれらの凝集体を、pHが12.7ないし14で温度が室温ないし95℃(200°F)の、上述の金属化合物を含む水溶液によって処理する。次に、水溶液によって処理した凝集体を400℃ないし1000℃の温度で加熱して、好ましくは急速に脱水するように加熱して、前記金属カチオンを含む所望の活性アルミナ粒子を得る。このような急速に加熱するプロセスは、やはり参照により本明細書に取り入れられている文献US-A-2,915,365に記載されている。

【0054】その代わりに、前記少なくとも1種のアルカリまたはアルカリ土類金属化合物の前記粒子への取り込みを、前記粒子を加熱によって活性化した後、何らかのか焼を行う前に、例えば、アルミナに取り込むべき金属カチオンを含む塩基性溶液を粒子に侵襲させて行う。

【0055】溶液は、pHが12ないし14であり、好ましくはpHが12.5ないし13.8である。

【0056】アルミナを、200℃未満の温度、好ましくは50℃ないし150℃の温度で乾燥させる。

【0057】アルミナを、200℃ないし600℃の温度、好ましくは300℃ないし500℃の温度で焼する。

【0058】また他の側面によれば、本発明は少なくとも二酸化炭素(CO₂)を不純物として含む空気の流れから窒素、アルゴン、および/または酸素を製造するプロセスであって、(a)空気の流れに、酸化アルミナを備える吸着剤の使用および上述した本発明に係る精製プロセスの実施により二酸化炭素(CO₂)の少なくとも一部を吸着によって除去する精製工程を施して、二酸化炭素不純物(CO₂)の少なくとも一部が除去された精製された空気の流れを得て、(b)次に、工程(a)を経た精製された空気の流れを冷却して、窒素、アルゴン、および/または酸素を製造する少なくとも1つの低温分離工程に付すことを特徴とするプロセスに関する。

【0059】さらに他の側面によれば、本発明は水素

(H₂)および一酸化炭素(CO)を含み、さらに少なくとも二酸化炭素(CO₂)を不純物として含む合成ガスの流れから、水素(H₂)および/または一酸化炭素(CO)を製造する方法であって、(a)合成ガスの流れに、酸化アルミナを備える吸着剤の使用および上述した本発明に係る精製プロセスの実施により二酸化炭素(CO₂)の少なくとも一部を吸着によって除去する精製工程を施して、二酸化炭素不純物(CO₂)の少なくとも一部が除去された精製された合成ガスの流れを得て、(b)次に、工程(a)を経た精製された合成ガスの流れを冷却して、水素(H₂)および/または一酸化炭素(CO)を製造する少なくとも1つの低温分離工程に付すことを特徴とするプロセスに関する。

【0060】

【発明の実施の形態】本発明を、比較例を用いて添付の図面を参照しながら説明する。比較例は、説明のために与えられており、本発明を限定することを何ら意味しない。

【0061】

【実施例】大気空気の流れに含まれるCO₂の除去において使用した本発明に係るアルミナの効果を示すために、2つのブレイクスルーカーブを作成した。

【0062】第1のブレイクスルーカーブ(C1)は、現在市販されている従来のアルミナ、たとえばProcatalyseによって参照番号2-5GradeAで販売されるアルミナを用いて作成した。このアルミナは直径が2mmの球状をなし、その特性は以下の通りである。

【0063】比表面積(BET):340m²/g

密度:800kg/m³

粉碎抵抗:16daN

巨視的多孔度(macroporosity)(>700Å):0.11cc/g

第2のブレイクスルーカーブ(C2)は、本発明に係るアルミナ、たとえばLaroche Industriesから販売される参照番号A-204-4のドーブされた活性アルミナを用いて作成した。このアルミナは、7×12メッシュ(2.8mm×1.4mm)または5×8メッシュ(4mm×2.4mm)の粒子の形状をなし、その特性は以下の通りである。

【0064】比表面積(BET):270m²/g

密度:817kg/m³

粉碎抵抗:10.8kg

巨視的多孔度(>700Å):0.11cc/g

本発明に係るこの活性アルミナA-204-4の化学組成は以下の通りである。

【0065】酸化珪素:約0.02重量%

酸化鉄:約0.02重量%

酸化アルミニウムおよび金属酸化物:約93.9重量%

強熱減量:約6重量%

やはりLaroche Industriesから販売される参照番号A-20

6の活性アルミナを用いて同様の結果が得られ、このアルミナも本発明の文脈において好適であることは強調すべきことである。

【0066】本発明に係るこのA-206活性アルミナの特性は、以下の通りである。

【0067】比表面積 (BET) : $280 \text{ m}^2/\text{g}$

密度 : $800 \text{ kg}/\text{m}^3$

粉碎抵抗 : 5.4 kg

巨視的多孔度 ($>700 \text{ \AA}$) : $0.10 \text{ cc}/\text{g}$

この活性アルミナA-206の化学組成は以下の通りである。

【0068】酸化珪素 : 約 0.02 重量%

酸化鉄 : 約 0.02 重量%

酸化アルミニウムおよび金属酸化物 : 約 94 重量%

強熱減量 : 約 6 重量%

両方の場合において、精製すべきガスには約 450 ppm の二酸化炭素が (精製前に) 含まれている。

【0069】用いたプロセスはTSAタイプであり、動作条件は以下の通りである。

【0070】吸着圧力 : 6 絶対バール

ガス温度 : 25°C

ガス流量 : $1.2 \text{ Sm}^3/\text{時}$

こうして得られたブレイクスルーカーブC1およびC2を、添付した図に示す。これらは明瞭に、本発明に係るプロセス (カーブC2) のもたらす結果が、従来技術のアルミナを用いる使用したプロセス (カーブC1) に対する結果よりも著しく良いことを示している。

【0071】その理由は、従来のアルミナを用いる使用したプロセスでは CO_2 のブレイクスルーが約2ないし3時間後に起こり、すなわち2ないし3時間の動作の後、従来のアルミナ床は吸着した CO_2 を除去するために再生しなければならないからである。

【0072】対照的に、本発明で推奨するドーブされた活性アルミナを用いることで (C2)、吸着段階の時間が著しく延びることが分かる。これは、この場合には、 CO_2 のブレイクスルーが約7ないし8時間の後でのみ起こるからである。すなわち生成段階は3倍に延び、従って再生の数も3分の1になり、またはすなわちアルミナの使用量も少ない。

【0073】従って、本発明に係るプロセスは、従来プロセスと比較して再生の頻度、従って再生の数が3分の1になり、またはアルミナの使用量が少ないのならば、既知のプロセスよりも著しく効果があり、またエネルギー消費に関して著しい節約をもたらす。

【0074】また、使用した本発明に係るアルミナの CO_2 の吸着力を従来技術のアルミナと比較すると、本発明に係るプロセスの吸着力は、同等の動力学 (kinetics) において、従来プロセスを用いて得られるものよりも3.5ないし4倍大きいことが分かる。

【0075】意外であり、予測できなかったことだが、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ないし $299 \text{ m}^2/\text{g}$ で本発明に係る化学組成を有する活性アルミナの粒子の示す二酸化炭素の吸着特性は、比表面積が $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を上回る活性アルミナの粒子、すなわち従来プロセスで用いるアルミナを使用して得られる吸着特性よりも著しく優れている。

【0076】このことはまた、本発明に係るガス精製プロセスを用いれば、従来プロセスと比べて少量の活性アルミナを使用しても、分離効果の点で同等の結果が得られ、従ってまた製造コストが著しく低減されることを意味する。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術および本発明のアルミナを用いて得られたブレイクスルーカーブ。

【図 1】

